

schiedliche endocyclische SiSi-Abstände (Tetraeder 1: 233.0 und 231.5 pm; Tetraeder 1A: 232.6 und 234.1 pm) aufweisen. Sie sind etwas länger als für das unsubstituierte *tetrahydro*-Tetrasilan berechnet (231.4 pm; zum Vergleich Cyclo-trisilane: SiSi-Abstand in  $[(t\text{BuCH}_2)_2\text{Si}]_3$  239.1 pm, in  $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$  251.1 pm)<sup>[18]</sup>; vgl. auch Anmerkung<sup>[19]</sup>. Die exocyclischen SiSi-Abstände sind als Folge der Sperrigkeit der Supersilylgruppen geringfügig länger als normale SiSi-Einfachbindungen (Tetraeder 1: 235.5 und 236.5 pm; Tetraeder 1A: 237.1 und 235.6 pm; zum Vergleich<sup>[15]</sup> SiSi-Abstand in  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$  234.0 pm, in  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$  268.5 pm). Aus gleichem Grunde findet man auch verlängerte SiC-Bindungen (Bereich 191.2–197.0 pm).

Die Superdisilan-Moleküle  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$  weisen in den Kristallen **1a** etwa den gleichen SiSi-Abstand (268.5 pm) wie in Kristallen auf, die nur Superdisilan enthalten. Auch stehen die beiden  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Hälften wie dort<sup>[20]</sup> nicht exakt auf Lücke, sondern sind um  $5.2^\circ$  aus dieser symmetrischen Position herausgedreht.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.428 g (0.553 mmol) **5** in 50 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei  $-20^\circ\text{C}$  2.00 mL einer 0.56 molaren THF-Lösung von  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  (1.12 mmol) getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur, zieht THF im Vakuum ab, löst den Rückstand in 70 mL Pentan, frittet NaBr ab und kondensiert das Pentan wieder ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus  $t\text{BuOMe}$  erhält man 0.144 g (0.158 mmol, 57%) reines, gelb-orangefarbenes **1** ( $R = \text{Si}t\text{Bu}_3$ ), Schmp.  $>350^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.357$ ; ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.185$ ;  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.89$  ( $\text{Si}_4$ ), 53.07 ( $\text{Si}t\text{Bu}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.68$  ( $\text{CMe}_3$ ), 32.16 ( $\text{CMe}_2$ ); MS (Kratos 80 RFA, Xe (7 kV, 10 W)):  $m/z$  (%) 908/909/910/911/912/913/914 (8.5/100/86.3/64.5/31.9/17.6/7.4) [ $M^+$ ], 710/711/712/713/714 (51.9/47.4/24.5/14.3/7.2) [ $M^+ - \text{Si}t\text{Bu}_3$ ]; UV/VIS (Isocyan):  $\lambda_{\text{max}} = 210/235/310/451$  nm (Extinktion 75870/70891/19867/3583).  $\text{Si}_8\text{C}_{48}\text{H}_{108}$  ( $M_z = 908.7$ ); Ber. C 63.33 H 11.97, Gef. C 63.53 H 12.28.

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5949]

- [1] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902.
- [2] S. Nagase, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 329.
- [3] *triprismo*-Hexasilan soll nach Berechnungen deutlich stabiler sein als das isomere Hexasilabenzol, *tetrahydro*-Tetrasilan (weniger deutlich) stabiler als Tetrasilacyclobutadien [1]. Sperrige Reste R tragen naturgemäß zur Stabilisierung der Struktur **1** bei.
- [4] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 545.
- [5] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083; H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1354; A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260.
- [6] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55.
- [7] T. Mennekes, P. Pactzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173.
- [8] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), R. Soc. Chem. Cambridge, **1991**, S. 263; C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [9] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [10] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520. H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *ibid.* **1984**, *96*, 967 bzw. **1984**, *23*, 993.
- [11] E. Hey-Hawkins, H.-G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1167; *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 307; *ibid.* **1991**, *46*, 621.
- [12] H. Bock, K. Dörr, R. Schlögl, Universität Frankfurt, haben die Herstellung von *tetrahydro*-Tetrasilan  $\text{Si}_4\text{H}_8$  durch extrem schnelle Abkühlung (Rapid Solidification Processing) einer  $2000^\circ\text{C}$  Schmelze von  $\text{BaSi}_2$  unter Ar auf einem Rotor mit  $20000\text{ Umin}^{-1}$  unter zusätzlicher *n*-Hexan-Kühlung mit Halogenen versucht, jedoch nur Halogensilane wie  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  oder  $\text{SiI}_4$  isolieren können (Vortrag beim 25th National Organosilicon Symp. University of Southern California, Los Angeles, USA, 3. April **1992**, sowie Diplomarbeit G. Herrmann, Universität Frankfurt, **1991**).
- [13] N. Wiberg, T. Passler, unveröffentlicht.
- [14] Der Gedanke, daß der Übergang von **5** nach **1** über ein **2** dimerisieren-

des Bis(supersilyl)disilan  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}=\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$  führen könnte, hat sicher etwas Faszinierendes an sich:  $5 + t\text{Bu}_3\text{SiNa} \rightarrow (t\text{Bu}_3\text{Si})\text{BrSi}=\text{SiBr}(\text{Si}t\text{Bu}_3) + t\text{Bu}_3\text{SiBr} + \text{NaBr}$ ;  $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{BrSi}=\text{SiBr}(\text{Si}t\text{Bu}_3) + t\text{Bu}_3\text{SiNa} \rightarrow t\text{Bu}_3\text{SiSi}=\text{SiSi}t\text{Bu}_3 + t\text{Bu}_3\text{SiBr} + \text{NaBr}$ .

- [15] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79.
- [16] Röntgenstrukturanalyse von **1a**:  $2\text{Si}_8\text{C}_{48}\text{H}_{108} \cdot \text{Si}_2\text{C}_{24}\text{H}_{34} \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ ,  $M_r = 2303.15$ , kubisch,  $P2_13$  (Nr. 198),  $a = 2473.3(8)$  pm,  $V = 15.1304$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (?),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.011$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.185$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 296$  K, Datensammlung an einem  $0.4 \times 0.53 \times 0.53$  mm großen gelborangefarbenen Kristall. 16621 Reflexe wurden an einem ENRAF-NONTUS-CAD4-Diffraktometer gesammelt, davon waren 6761 unabhängig und beobachtet sowie 5940 mit ( $F > 3\sigma F$ ).  $\omega$ -Scan, Scan-Breite  $0.50^\circ + 0.35 \tan \theta$ , max. Meßzeit 180 s pro Reflex; Bereich:  $2^\circ < 2\theta < 46^\circ$ . Gemessen wurde  $\pm h$ ,  $k$ ,  $l$  mit  $|h| \leq l$  und  $k < l$  komplett, zusätzlich Reflexe ohne obige Einschränkung, d. h. ca. 78% von  $\pm h$ ,  $k$ ,  $l$  ( $R_I = 0.019$ ), dann Abbruch wegen Zersetzung. Korrektur für Anisotropen Zerfall (0.9949, 1.2071). Weissenberg-Aufnahmen bestätigten die gefundene Zelle und zeigten nur schwache Reflexe für  $0kl$ , wenn  $k = 2n + 1$ ; ausgelöscht waren die Reflexe  $h00$ , wenn  $h = 2n + 1$  ist. Die  $t\text{Bu}$ -Gruppen der Hexa-*tert*-butyldisilan-Moleküle sind stärker fehlgeordnet und erforderten geometrische Einschränkungen; auch die C-Atome von  $\text{C}_6\text{D}_6$  waren stärker fehlgeordnet; auf die D-Atome im endgültigen Modell wurde verzichtet. Lösung: SHELXS86, Blockverfeinerung mit SHELX76 [17]. Wasserstoffatome geometrisch positioniert, reitend, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.051$ ,  $w = 1/\sigma^2$  ( $F_o$ ), 433 Parameter. Das Verhältnis Reflexe zu verfeinerten Parametern beträgt 13.7. Die absolute Konfiguration wurde nicht bestimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57184, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for the Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, **1976**; *SHELX86, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1985**.
- [18] H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai, M. Goto, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 225; A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.
- [19] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329; R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit*, **1988**, *21*, 128.
- [20] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414; *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 19.

## Insertion einer Cp-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung: $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_5\text{H}_4)]$ und sein $\text{PPh}_3$ -Derivat\*\*

Von Daniel Heineke und Heinrich Vahrenkamp\*

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Gebiet der Cyclopentadienylmetallkomplexe, das älteste und bestentwickelte der Organoübergangsmetallchemie, ist immer noch fruchtbar und von zunehmender praktischer Bedeutung. Jüngste Beispiele neuer Verbindungstypen<sup>[1]</sup> und neuer Anwendungen<sup>[2]</sup> belegen dies. Doch während der praktische Wert der Cyclopentadienylmetallverbindungen ausschließlich in den einkernigen Komplexen liegt, sind neue Zusammensetzungen oder Strukturtypen eher bei den mehrkernigen Verbindungen zu finden<sup>[3]</sup>. Wir möchten dies mit der Beschreibung von Synthese und Struktur der neuen  $\text{Ru}_3$ -Cluster **1** mit  $\mu_2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ -Einheiten belegen.

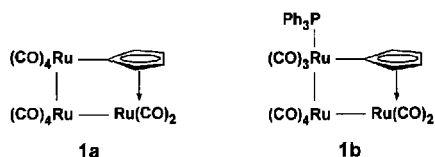
Die Verbindungen **1a, b** wurden im Verlauf unserer systematischen Studien der Reaktionen von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  mit Phosphor-Yliden<sup>[4]</sup> gefunden. Diese Reaktionen führen, obwohl sie zumeist vielstufig sind, normalerweise zu metallor-

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. D. Heineke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. +761/203-2900

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken Dr. K. Steinbach, Marburg, und Prof. Dr. H. Grützmacher, Freiburg, für Massenspektren.

ganischen Produkten, in denen die ursprünglich ylidische P-C-Bindung erhalten ist. Eine Ausnahme von dieser Regel liegt in der Reaktion von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH})_4$  vor. Erhitzen der Reagentien für eine Stunde in siedendem Cyclohexan führt zu vollständiger Umwandlung, und nach Chromatographie mit Hexan über Kieselgel lassen sich gelbes **1a** (49%), rotes  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$  (8%) und gelbes **1b** (29%) isolieren. Es sind also die beiden Komponenten des Phosphor-Ylids getrennt in einen (**1b**) oder in zwei Trirutheniumcluster (**1a** und  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ ) eingebaut worden.



Die Zusammensetzungen von **1a, b** wurden durch Massenspektren und NMR-Daten ermittelt<sup>[5]</sup>, doch nur durch die Strukturbestimmung von **1b**<sup>[6]</sup> konnte der neue Strukturtyp mit einem offenen  $\text{Ru}_3$ -Dreieck, das durch die  $\mu_2\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ -Einheit zusammengehalten wird, festgestellt werden (Abb. 1). Die Bindungssituation dieser  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Einheit

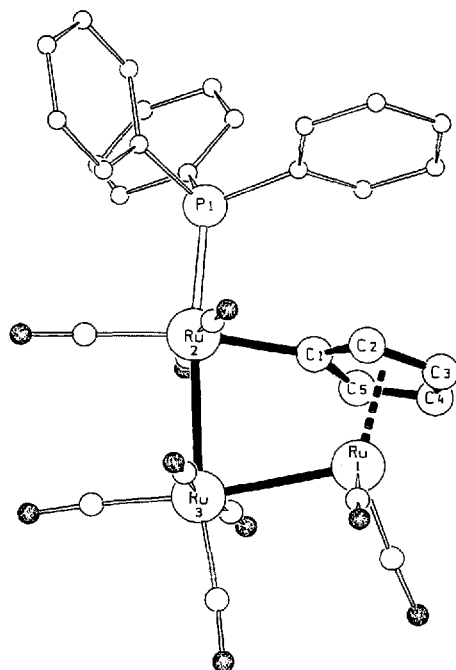
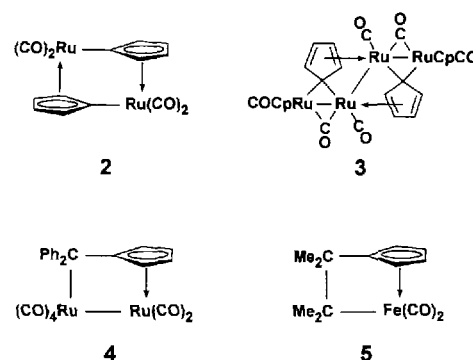


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ru2-C1 213.0(5), Ru1-C1 227.1(5), Ru1-C2 222.6(6), Ru1-C3 223.0(6), Ru1-C4 223.4(7), Ru1-C5 222.3(6), C1-C2 143.1(8), C2-C3 142.8(9), C3-C4 138.9(9), C4-C5 143.5(9), C5-C1 143.6(8).

ist eindeutig diejenige eines Metallcyclopentadienyls (Uniformität der Ru1-C- und C-C-Bindungslängen, lange Ru2-C1-Bindung) und nicht diejenige eines Cyclopentadienylidens (welches als Carben an Ru2 und als Diolefin an Ru1 gebunden wäre)<sup>[7]</sup>. Beide Bindungstypen sind in der Rutheniumchemie bekannt (vgl. **2**<sup>[8]</sup> und **3**<sup>[9]</sup>), aber die Fixierung einer Cluster-Geometrie durch die Insertion einer verknüpfenden Cp-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung ist unseres Wissens ohne Vorbild. Es gibt allerdings mit **4**<sup>[10]</sup> ein isolobales Analogon von **1**, und das einkernige Analogon **5**<sup>[11]</sup>



vervollständigt diese isoelektronische Serie von  $\text{M}_3\text{-}$ ,  $\text{M}_2\text{-}$  und  $\text{M}_1$ -Metallacyclen.

Der Verlauf der Bildung von **1a, b** ist so unüblich wie deren Struktur. Praktisch alle Koordinationsverbindungen von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH})_4$  enthalten dieses Ylid als einen intakten Liganden<sup>[12]</sup>. Dementsprechend produzieren seine Reaktionen mit  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$  auch geschlossene  $\text{Os}_3$ -Cluster mit zweifach und dreifach verbrückenden  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_3$ -Einheiten<sup>[13]</sup>. Während sonst die Spaltung von Phosphor-Yliden unter Bildung von Carbenliganden nicht ungewöhnlich ist<sup>[12]</sup>, sind hier die Trennung der entgegengesetzt geladenen  $\text{Ph}_3\text{P-}$  und  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Fragmente und die Einschiebung des Cyclopentadienylid-Fragments in eine Ru-Ru-Bindung von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  untypisch. Die Cluster **1a, b** vermehren so die lange Liste der Produkttypen aus den  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ /Phosphor-Ylid-Reaktionen<sup>[4, 14]</sup> und unterstreichen erneut die wertvolle Balance von Stabilität und Reaktivität bei den Trirutheniumclustern.

Eingegangen am 15. Januar 1993 [Z 5808]

- [1] J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1341; vgl. auch J. J. Schneider, *ibid.* **1992**, *104*, 1422 bzw. **1992**, *31*, 1392.
- [2] Vgl. R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387.
- [3] N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1–267.
- [4] D. S. Bohl, D. Heineke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 938–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 896–897; D. Heineke, D. S. Bohl, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 355–363.
- [5] IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ ): **1a**: 2115 m, 2065 vs, 2030 vs, 1994 s, 1933 w; **1b**: 2084 vs, 2041 vs, 2004 vs, 1967 sh, 1922 m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS, Cp-Resonanzen): **1a**:  $\delta$  = 5.34 (m, 2H), 4.44 (m, 2H); **1b**:  $\delta$  = 5.05 (m, 2H), 3.98 (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS, Cp-Resonanzen): **1a**:  $\delta$  = 97.4 (1C), 90.0 (2C), 85.8 (2C); **1b**:  $\delta$  = 107.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 8.1 Hz, 1C), 89.2 (2C), 84.6 (2C).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): **1b**:  $\delta$  = 29.3.
- [6] Kristalldaten von **1b**: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a$  = 11.224(2),  $b$  = 16.382(3),  $c$  = 17.298(3) Å,  $\beta$  = 91.90(3)°,  $Z$  = 4, 3441 Reflexe,  $R$  = 0.031. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400041, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Für eine Diskussion dieser Bindungstypen vgl. W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 838–839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 815–816.
- [8] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1676–1677.
- [9] N. D. Feasey, N. J. Forrow, G. Hogarth, S. A. R. Knox, K. A. MacPherson, M. J. Morris, A. G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, C41–C44.
- [10] S. Töfke, E. T. K. Haupt, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 96–106.
- [11] P. Eilbracht, W. Fassmann, W. Diehl, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2314–2329.
- [12] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907–927.
- [13] A. J. Deeming, N. I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1875–1880.
- [14] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 373–377.